Prix Laroze



Monsieur le Directeur,

J'ai l'honneur de solliciter de votre haute bienveillance l'autorisation de concourir pour le prix Laroze et à cet effet j'ai déposé un mémoire intitulé : „Sur quelques points d'analyse relatifs aux méthylamines, à l'ammoniaque, au dosage de l'azote dans les chloroplatinates d'amines et à celui de l'iode et du mercure dans les combinaisons iodomercuriques".

Veuillez agréer, Monsieur le Directeur, l'expression de mes respectueuses salutations.

Delépine

pharmacien de 1re classe
151 bis boulevard Montparnasse.

Prix Laroze 1896 (2)

Délépine




18 p.

Mémoire sur quelques points d'analyse, relatifs aux méthylamines, à l'ammoniaque, au dosage de l'azote et à celui du mercure et de l'iode dans les combinaisons iodomercurammoniées — Présenté au Prix Laroze par Marcel Delépine.

En chimie organique, il est en général difficile de caractériser un corps par un petit nombre de réactions consécutives qu'il peut donner avec les réactifs sur lesquels on le fait agir; on n'arrive pas à des résultats décisifs comme en chimie minérale, et ce n'est que par l'analyse élémentaire, le plus souvent, que l'on y pourra arriver. Encore, le résultat ne sera-t-il pas absolu, les nombreux cas d'isomérie de divers ordres pouvant venir compliquer les résultats. L'identification en chimie organique est donc toujours une opération longue et demande souvent une main exercée.

Les propriétés physiques, ~~souvent~~ de peu d'importance, en chimie minérale prennent, au contraire, une place prépondérante en chimie organique: les points de fusion surtout, les points d'ébullition, les cristallisations, les solubilités etc deviennent de puissants auxiliaires et c'est très-souvent sur ces points que portent les identifications, car c'est une ~~autre~~ propriété des corps organiques que des corps isomères ont des propriétés souvent différentes.

Toute contribution à l'établissement de quelques-unes de ces propriétés et à l'identification des produits organiques par des méthodes simples, dispensant de l'analyse élémentaire peuvent donc rendre service et c'est dans ce but que je me suis proposé de séparer les méthylamines et d'en trouver des réactions différentielles.

Bien que ces corps soient connus depuis longtemps et aient été l'objet d'une foule de travaux on ne trouve nulle part des constantes commodes à vérifier. C'est seulement il y a quelques années, que Hofmann a donné les points d'ébullition des trois méthylamines, rectifiant ainsi ceux qui avaient cours (1). Mais ces points d'ébullition qui avoisinent 0° sont des points difficile à prendre et exigent beaucoup de matière; enfin, l'odeur même des substances rend la manipulation désagréable. On ne trouve pas davantage de points de fusion de leurs sels; on trouve bien les notions vagues; corps déliquescents, lames nacrées, aiguilles, sel en écailles, en octaèdres etc, mais aucun caractère

(1). Bull. Soc. chim. 3ème série t. 2. p. 504.

défini.

J'ai donc cru utile de reprendre la question et de l'amener à un résultat pratique. C'est ce travail qui constitue l'objet principal de ce mémoire. J'y joins des observations analytiques sur quelques corps qui me sont venus entre les mains et ces observations font la suite naturelle du travail sur les méthylamines.

Le plan de ce mémoire sera le suivant :

1° Après un historique très écourté des méthodes de séparation des méthylamines, exposition ~~[illegible]~~ théorique et pratique d'une nouvelle méthode.

2° Propriétés particulières de chacune des trois méthylamines, caractères distinctifs. Marche à suivre pour une séparation rapide dans un but analytique.

3° Observation sur la méthode de Kjeldahl, pour l'analyse des chloroplatinates.

4° Méthode d'analyse des combinaisons renfermant de l'iodure mercurique ou formées à partir de ce corps.

I. Sur une nouvelle méthode de séparation des méthylamines (1).

Pour séparer les méthylamines on employait les procédés suivants qui s'appliquent aux amines débarrassées d'ammoniaque par l'alcool absolu ou concentration jusqu'à 145° (2).

1° Méthode d'Hofmann (3), par l'éther oxalique ; modifiée elle permit à MM. Duvillier & Buisine (4) d'étudier la composition du chlorhydrate de triméthylamine commercial. M. Müller (5) apporta encore dans la suite quelques modifications au procédé suivi par MM. Duvillier et Buisine.

2° Méthode de Heintz (6) par l'acide nitreux. L'auteur l'essaya sur les éthylamines ; J. Bode (7) l'ayant appliqué aux méthylamines du chlorhydrate commercial obtint la triméthylamine souillée d'ammoniaque, même

2 Bull. Soc Chim, t. 27 p 148. 1877
3 Rep de Chimie pure, t. 5, p. 44
4 Ann. Chimie & Physique t 23 p. 289. 5ème Série
5 Bull. Soc chim, t. 42, p. 202. 1884
6 Lieb. Ann Chemie. t. 138 p 319.
7 ibid t. 267 p 254 et suiv. 1892
(1) Bull. Soc Ch. 3ème Série t 15. p 701 ; 1896 par. Mcel Delépine
C Rendus ac Sciences t p 1896 ibid.
Thèse de Pharmacie. Paris. 21 Mai 1896 ibid.

quand on l'applique à un mélange ne contenant pas cette dernière.

Outre ces deux méthodes générales, on peut citer encore les procédés suivants, destinés seulement à l'obtention de la triméthylamine pure :

Précipitation par le chlorure de platine de la solution de chlorhydrates dans l'alcool absolu (M Eisenberg) (1) ;

Distillation de l'iodure de tétraméthylammonium avec l'oxyde de plomb (J Weiss) (2), ou de l'hydrate seul (A Partheil) (3).

Précipitation par l'iode ioduré (4) (J. Weiss).

On peut reprocher à ces trois derniers procédés, outre leur application restreinte à l'obtention de la triméthylamine, d'être coûteux et difficilement applicables en grand.

Au procédé de Heintz, on peut reprocher la destruction irréparable de la monoamine et, par suite, l'impossibilité de l'appliquer avantageusement aux mélanges qui en sont riches ; enfin, elle ~~donne~~ de mauvais résultats avec les méthylamines.

Quant à la méthode d'Hoffmann, simple en apparence, elle demande beaucoup de soins dans son application et ne devient exacte qu'en suivant les observations de Wallach. Elle a donné, modifiée, d'excellents résultats à MM Duvillier & Buisine (loc. cit.)

La nouvelle méthode que je propose ~~m'a été~~ et que j'ai appliquée à la séparation des méthylamines m'a été suscitée par les faits suivants :

I M. Henry (5) a montré que la méthylamine s'unit à l'aldéhyde formique selon l'équation :

$$CH^2O + AzH^2.CH^3 = CH^2 = Az.CH^3 + H^2O$$

pour donner le composé $CH^2 = Az.CH^3$ bouillant à 166° ;

Que la diméthylamine donne avec le même agent :

$$CH^2O + 2AzH.(CH^3)^2 = CH^2[Az(CH^3)^2]^2 + H^2O$$

$$\text{et} \quad CH^2O + AzH(CH^3)^2 = CH^2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown Az(CH^3)^2 \end{matrix},$$

suivant que l'aldéhyde est employée en quantité théorique

---

(1) Bull. Soc Ch. t 36 p 75 ; D ch G 1880 t 13, p. 1667

(2) (3) (4) Liebig Ann Ch 1892, t 267 p 254 & suiv.

(5). Bull Acad royale de Belgique (3ème Série) t 26 p 200 ; Bull. Soc Chim, 3ème Série, t 11, p. 405. 1894.

ou en excès ; ces corps bouillent tous deux vers 80-85° (1).
Enfin, j'ai supposé que la triméthylamine n'ayant plus d'hydrogène typique, ne réagirait pas, M. Kolotoff (2) ayant démontré il y a longtemps, que la triéthylamine ne s'unissait pas à l'aldéhyde formique.

Les points d'ébullition des nouveaux composés sont donc notablement écartés, et au lieu de la suite de températures,

−3° +8° +9°,

correspondant respectivement à la mono, à la di, et à la triméthylamine, on a

166° 80-85° +9°

c'est-à-dire des intervalles permettant la distillation fractionnée.

II. M. Kolotoff (loc cit) a trouvé que les combinaisons des éthylamines avec l'aldéhyde formique régénéraient l'aldéhyde et un sel d'amine sous l'influence des acides. Il y avait lieu de croire qu'il en serait de même avec les dérivés des méthylamines.

Le problème paraissait donc résolu : il n'y avait qu'à séparer le sel formé de l'aldéhyde régénérée, en faisant bouillir, pour chasser l'aldéhyde volatile.

Au moment où je commencais l'exécution de ces idées MM Brochet et Cambier (3) dans une étude sur l'action de l'aldéhyde formique sur les sels ammoniacaux, reprirent d'anciennes expériences de Plöchl (4) et confirmèrent que l'aldéhyde formique réagit, à chaud, sur les chlorhydrate de monométhylamine et de diméthylamine pour les transformer en amines plus méthylées :

$$3CH^2O + 2AzH^2.CH^3, HCl = 2AzH(CH^3)^2, HCl + CO^2 + H^2O$$
$$3CH^2O + 2AzH(CH^3)^2, HCl = 2Az(CH^3)^3, HCl + CO^2 + H^2O.$$

On ne peut donc songer, pratiquement, à faire bouillir la combinaison méthylénique, obtenue, avec un excès d'acide car l'aldéhyde formique, en solution, est difficile à chasser. Toutefois il convient de dire qu'avec un excès d'acide suffisant, on la volatilise assez rapidement pour que l'action méthylante soit fort restreinte, ce que démontre l'analyse des sels formés.

---

(1) Bull. Acad R. de Belgique 3^e série t 28 ; Bull Soc Ch 3^eme série, t 13, p 158. 1895.
(2) Bull. Soc ch 2^eme série t 45, p 253. 1886
(3) ibid 3^eme série t 13, p 392. 1895
(4) ibid 3^eme série t 1, p 370. 1889. D ch G t 21 p 2117

On peut tourner la difficulté en faisant entrer l'amine dans une combinaison insoluble, d'où il soit facile de la régénérer ou en utilisant des corps qui se combinent rapidement à l'aldéhyde formique et permettent son élimination rapide. L'alcool peut servir dans ce dernier cas, l'acide picrique, le réactif bismuthique dans le premier.

Préparation des combinaisons méthyléniques des amines et séparation d'avec la triméthylamine.

Après avoir transformé les amines en chlorhydrates et séparé le plus exactement possible le sel ammoniac, suivant les indications autrefois données par M. C. Vincent(1), on verse la solution sirupeuse des amines sur de la soude ou de la potasse en morceaux et on dirige les gaz dans de l'aldéhyde formique commerciale, contenue dans deux flacons de Woulf, refroidis soigneusement. La dissolution s'effectue avec un dégagement de chaleur, une augmentation de volume et une diminution de densité considérables. Quand il ne se dégage plus de gaz à froid, on chauffe doucement pour chasser les bases gazeuses. Les dernières portions qui, dans le cas d'un chlorhydrate commercial, sont des homologues supérieurs, peuvent avantageusement recueillies à part.

Le liquide obtenu dans le premier flacon de Woulf (le second servant seulement de témoin) contient, d'après nos suppositions, la triméthylamine non combinée, les combinaisons méthyléniques des amines primaire & secondaire et d'un peu d'ammoniaque avec l'aldéhyde formique et, en outre, l'excès d'aldéhyde formique ajouté intentionnellement et de l'eau provenant à la fois de l'aldéhyde formique et des vapeurs d'amines qui en entraînent.

Ce liquide est soumis à une première déshydratation sur son poids de potasse caustique dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant. Un long tube descendant relié à l'extrémité haute de ce réfrigérant, sert à conduire les gaz qui se dégageront dans l'eau d'un flacon de Woulf.

Au moyen d'un tube à brome, traversant le bouchon du ballon, on fait arriver le liquide à déshydrater. Au contact de la potasse, celui-ci s'échauffe et se met à bouillonner légèrement; c'est la triméthylamine qui se dégage, entraînant quelques vapeurs que le réfrigérant, maintenu à 10-11°, fait refluer; elle va se dissoudre dans le flacon de Woulf. En

(1) Bull. Soc Chim 1877, t. 27, p. 148.

même temps, le liquide du ballon se sépare en deux couches, dont la supérieure est ensuite décantée dans un flacon sur son poids de potasse caustique destiné à compléter la déshydratation. On agite de temps en temps et, quand la couche inférieure n'augmente plus de volume, on procède à la distillation fractionnée du liquide.

A cause de la triméthylamine que contient encore ce liquide, il faut faire suivre l'extrémité du réfrigérant (descendant) de deux matras successifs refroidis vers 5° et reliés enfin à un flacon de Woulf contenant un dissolvant. On commence la distillation vers 12-15°, ce qui provoque le départ de la presque totalité de la triméthylamine. Elle se débarrasse dans les flacons refroidis des vapeurs condensables qui l'accompagnent, s'y condense elle-même en partie; le reste atteint le flacon de Woulf et s'y dissout. On distille jusqu'à 20°.

Le premier matras refroidi, sorti du réfrigérant, laisse distiller la triméthylamine dans le second matras. Le résidu, généralement peu abondant, est joint au résidu de la distillation jusqu'à 20°. Le second matras contient de la triméthylamine pure qu'on peut faire passer dans le flacon de Woulf ou recueillir anhydre, si on intercale un tube à potasse ou à chaux vive sur le parcours du gaz.

La distillation est alors reprise de 20 à 30° en utilisant les mêmes matras refroidis; la portion qui se condense encore riche en triméthylamine est peu abondante et peut être traitée comme précédemment.

A partir de 30°, on distille comme à l'ordinaire. Après deux rectifications au moyen d'un tube Le Bel & Henninger à 3-4 boules, on a deux portions de beaucoup plus abondantes que les portions intermédiaires, l'une bouillant à 67°,5 et l'autre à 166°. Ce dernier point fixe est le point d'ébullition de la combinaison méthylénique de la méthylamine. Quant à la fraction 80-85° correspondant aux combinaisons méthyléniques de la diméthylamine, elle manque; par contre, une portion inattendue vers 67°,5 s'est montrée abondante : elle correspond à la diméthyla-

mine et constitue une sorte de combinaison moléculaire

$$CH^2[Az(CH^3)^2]^2 + CH^4O + \frac{1}{2} H^2O$$

où, comme je l'ai montré, il existe à la fois le bisdiméthylaminométhane, de l'alcool méthylique provenant de la solution commerciale d'aldéhyde formique et un peu d'eau (1). Ceci nous fait voir qu'il n'est pas absolument nécessaire de recueillir ce qui passe au point 67°5 pour avoir la diméthylamine ; tout ce qui passe entre 67 et 85° constitue évidemment le corps $CH^2[Az(CH^3)^2]^2$ accompagné de quantités variables d'alcool méthylique ou d'eau qui par leurs proportions plus ou moins grandes font varier le point d'ébullition.

Dans le cas où l'on applique ces opérations au chlorhydrate de triméthylamine brut commercial on obtient une portion bouillant au-delà de 170° ; ce sont les combinaisons méthyléniques des homologues de la méthylamine dont MM Duvillier et Buisine ont signalé l'existence (loc cit).

On a donc séparé les trois bases sous les formes voulues. Il reste à les régénérer.

Triméthylamine — Nous avons vu que cette base se séparait dès le début des manipulations relatives à la déshydratation, de la solution des bases dans l'aldéhyde formique. Elle ne peut être souillée que par un peu du composé diméthylaminé bouillant à 67°5 et si l'on a observé les faciles précautions que j'ai indiquées, on peut réduire presque à néant l'entraînement des vapeurs de ce composé. En tous cas, il suffit de transformer la solution de triméthylamine ou la triméthylamine anhydre obtenue en chlorhydrate qu'on concentre au B. Marie jusqu'à pellicule, pour obtenir par refroidissement un chlorhydrate de triméthylamine tout à fait pur. On le prive des eaux-mères par la trompe, lavage à l'alcool absolu ; on le sèche dans le vide.

Les chiffres suivants montrent le haut degré de pureté

(1) Bull. Soc Chimique. t. 15, p 708, 1896.

atteint :

| | | Trouvé | Calculé |
|---|---|---|---|
| % | Carbone | 37.77 | 37.69 |
| | Hydrogène | 11.07 | 10.48 |
| | Chlore | 35.67 & 37.18 | 37.17 |

Diméthylamine & monométhylamine. — On peut les obtenir à l'état de picrates en saturant les combinaisons méthyléniques respectives par l'acide picrique. Par évaporation spontanée les picrates de diméthylamine et de monométhylamine cristallisent, l'aldéhyde formique se dissipant peu à peu. On a obtenu des chiffres satisfaisants.

| | | Picrate de diméthylamine $(CH^3)^2 AzH . C^6H^3Az^3O^7$ | | Picrate de Monométhylamine $CH^3AzH^2 . C^6H^3Az^3O^7$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Trouvé | Calculé | Trouvé | Calculé |
| % | Carbone | 35,47; 35,56 | 35,04 | 31.87 | 32.30 |
| | Hydrogène | 4.28; 4.17 | 3.73 | 3.52 | 3.08. |

On peut les obtenir à l'état de chlorhydrates en ajoutant aux bases méthyléniques un excès d'acide chlorhydrique et d'alcool il suffit de faire bouillir, l'aldéhyde formique disparaît à l'état de formal diéthylique $CH^2(OC^2H^5)^2$ qui s'élimine facilement et empêche l'action méthylante de l'aldéhyde ~~chlorhydrique~~ formique. L'équation est la suivante, par exemple :

$$CH^3-Az=CH^2 + HCl + 2C^2H^5OH = CH^3AzH^2.HCl + CH^2(OC^2H^5)^2$$

On peut réitérer deux fois l'attaque. On concentre, on reprend par l'alcool absolu bouillant ; les chlorhydrates cristallisent par le refroidissement. Les analyses ont donné :

| | | Chlorhydrate de diméthylamine | | Chlorhydrate de Monométhyl[amine] | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Trouvé | Calculé | Trouvé I | Trouvé II | Calculé |
| % | Carbone | 29.04 | 29.44 | 18.50 | 16.95 | 17.77 |
| | Hydrogène | 10.42 | 9.81 | 9.48 | 8.85 | 8.88 |
| | Chlore | 43.32; 43.19 | 43.56 | | 51.93 | 52.59 |

On peut aussi pour régénérer la méthylamine, au cas où il serait resté du sel ammoniacal transformé ultérieurement en hexaméthylène-amine ~~entraînable~~ déjà à 160°, employer le réactif bismuthique suffisamment acide. L'acide provoque l'hydratation de $CH^2=Az.CH^3$ et le sel de méthylamine résultant se transforme en iodobismuthate $(CH^3AzH^2IH)^3(BiI^3)_2$ insoluble, tandis que le sel ammoniacal résultant de l'hydratation de l'hexaméthylène-amine ne donne pas de

précipité. Pour régénérer la méthylamine, il suffit de chauffer le bismuthate avec une solution alcaline.

On voit par les chiffres ci-dessus que l'on effectue par cette nouvelle méthode une séparation rigoureuse, quant à la pureté des produits obtenus.

2°. Caractères des amines. Distinction (1).

Ayant eu des amines pures, j'ai cherché à obtenir des caractères distinctifs faciles à exécuter. Je les résume sous forme de tableaux et j'y joins les propriétés de l'ammoniaque. Les caractères nouveaux ~~sont en lettres droites~~ que j'ai fait connaître sont en lettres droites.

(1) Bull. Soc. chim. t 15 p 701 1896. Delépine
Comptes Rendus Juin 1896 ibid
Thèse de Pharmacie ibid.

| | | Ammoniaque | Monométhylamine | Diméthylamine | Triméthylamine |
|---|---|---|---|---|---|
| Chlorhydrates | Points de fusion | Vol. sans fondre | 210-220° | 171° | 271-275° |
| | Solubilité (à froid) Eau | 37 % | Déliquescent | Déliquescent | Déliquescent |
| | Solubilité (à froid) Alcool | Très peu soluble | Très soluble | Extrêmement soluble | Très soluble |
| | Forme cristalline | Cristaux en f. fougère | Lames nacrées | Prismes longs. | Prismes |
| Picrates | Couleur | | Jaune orangé | Jaune intermédiaire | Jaune citron pâle. |
| | Points de fusion | | 207° | 156° | 216° |
| | Solubilité dans l'eau Déliquescence | | Non déliquescent | Non déliquescent | Non déliquescent |
| | Solubilité dans l'eau Sol. % Eau | | 1.33 | 1.79 | 1.30 |
| | Forme cristalline | | Gros prismes orthorhomb. | Lames losangiques | Prismes déliés |
| Action du réactif de Nessler. | | Précipité rouge brique | Précipité jaune pâle persistant et de formation très sensible | Précipité blanc redissoluble par l'addition d'eau, pas de précipité si la liqueur est diluée | |
| Action de l'iode ioduré | Sur la base libre | Iodure d'azote | Iodométhylamine | Iododiméthylamine | Précipité jaune fusible à 66° |
| | Sur la base salifiée | Rien | Rien (à moins de liqueurs sirupeuses) | Rien (si la solution n'est pas concentrée) | Précipité bleu en cristaux brillants fusibles à 65° |
| Action du réactif Draggendorf | | Rien | Cristaux de forme hexagonale en liqueur chaude. La sensibilité du réactif croît de la mono à la triméthylamine | | Cristaux en prismes à froid. |
| Iodhydrate | | | | | fusible à 260°. |

Les propriétés inscrites sur ce tableau permettent immédiatement d'identifier une méthylamine. On peut suivre la marche suivante.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Action du réactif de Nessler sur le chlorhydrate un peu dilué | Pppté | | | Mono |
| | Pas de ppté | On emploie I+KI | Ppté fus. à 65° | Tri |
| | | | Pas de ppté | Di |

On pourra en outre vérifier pour la diméthylamine le bas point de fusion de son picrate (plus de 50° au-dessous des deux autres) et aussi la forme de ce picrate.

Il devient donc facile grâce aux caractères que j'ai établis d'identifier une des méthylamines et de s'assurer même de sa pureté, si l'on prend le point de fusion du picrate. La non déliquescence des picrates et leur peu de solubilité rend d'ailleurs ces opérations faciles.



S'il s'agit d'un mélange on pourra opérer comme s'il y avait lieu de les séparer. Ce qui passera au-dessous de 30°, contient presque toute la triméthylamine qu'on caractérisera par son action sur le réactif iodo-ioduré à l'état caustique ou salifiée et par son absence de réaction sur le Nessler. Le picrate donnera encore une utile indication — Ce qui passera entre 60 et 90° présentera une odeur piquante extrêmement vive; on pourra par l'addition d'une solution alcoolique d'acide picrique en précipiter immédiatement des écailles brillantes losangiques de picrate de diméthylamine fusible à 155-156; il n'y aura, avec le chlorhydrate obtenu par l'action de l'HCl et de l'alcool, aucune réaction sur le réactif de Nessler ou l'iode ioduré. On chauffera ensuite jusqu'à 100°, ce qui chassera le reste de la combinaison diméthylaminée et le résidu de la distillation traité par l'alcool et l'acide chlorhydrique donnera les réactions des sels de monométhylamine : ppté avec le réactif de Nessler, **pas de ppté** avec l'iode ioduré; picrate jaune orangé fusible à 207°.

La particularité que présente la monométhylamine de précipiter par le réactif de Nessler la rapproche donc de l'ammoniaque et dans le cas de mélange de la première avec la seconde on pourrait considérer comme ~~dues à l'~~ l'ammoniaque ~~est~~ un mélange des deux corps.

Le réactif de Nessler perd dans ce cas sa propriété regardée comme spécifique de précipiter l'ammoniaque.

On peut d'ailleurs séparer la monométhylamine et l'ammoniaque par le réactif de Draggendorf : iodure de bismuth et de potassium. L'ammoniaque ne donne aucun précipité, la méthylamine donne un précipité rouge en écailles hexagonales d'une grande régularité surtout si l'on chauffe un peu. Le ppté ainsi obtenu ne contient plus trace d'ammoniaque. C'est là d'ailleurs une propriété que j'ai antérieurement signalée et dont je me suis servi pour séparer la triméthylamine formée dans l'hydrogénation de l'hexaméthylène-amine (Bull. soc ch t 13 p 185, 1895) ainsi que la méthylamine et l'amylamine formées par hydrolyse des combinaisons iodalcoylées de l'hexaméthylène-amine (Bull. soc ch t 13 p. 358, 1895). Le réactif bismuthique est précieux pour séparer les amines d'avec l'ammoniaque

III. Observation sur la méthode de Kjeldahl, pour doser l'azote des chloroplatinates.

Antérieurement à la publication du travail précédent sur la séparation et les caractères distinctifs des méthylamines, j'avais eu à affaire à ces bases. En particulier l'hydrogénation à froid de l'hexaméthylène-amine m'avait fourni de la triméthylamine (loc cit) au lieu de la méthylamine signalée par MM Tollat et Fassollat dans l'hydrogénation rapide à chaud. J'avais fait le dérivé iodé correspondant à la base obtenue, il fondait à 65° (ce qui m'a ultérieurement enlevé tout doute sur mon assertion primitive). J'avais aussi fait le chloroplatinate qui, quoique ayant donné d'excellents chiffres de platine, donna de mauvais chiffres d'azote par la méthode de Kjeldahl (Bull. soc Ch. t 13 p. 222, 1895). Je trouvai 3,88% d'azote au lieu de 5,15. Afin de m'assurer si cette erreur était systématique je préparai exprès du chloroplatinate d'ammoniaque

et y ~~ai~~ dosai l'azote comme dans un dosage habituel par la méthode de Kjeldahl (oxydant : $MnO^4K$). Le résultat fut encore erroné : on trouva 1.89% d'azote au lieu de 6,26. Je signalai ce fait en en donnant comme cause l'action du chlore du chlorure de platine sur l'hydrogène de l'ammoniaque à la température d'ébullition de l'acide sulfurique :

$$\text{ClH}^6 + PtCl^6(AzH^4)^2 = PtCl^4 + 8HCl + Az^2.$$

C'est peut-être à une action de ce genre, ajoutai-je, action fournissant du gaz azote qu'il faut attribuer l'erreur constatée, et peut-être est-elle générale.

Sur la demande du professeur Hoogewerf, M. Van Dam du laboratoire de l'École Polytechnique de Delft reprit ces expériences (1) et eut l'obligeance de m'envoyer son travail.

Au lieu d'employer, comme je l'avais fait, la méthode originale de Kjeldahl, M. Van Dam se servit de la méthode Gunning : $SO^4H^2$ additionné de $SO^4K^2$. Non seulement il confirma ~~le~~ déficit d'azote signalé, mais en chauffant une heure et ½, il constata que le chloroplatinate d'ammoniaque et celui de méthylamine n'en donnaient plus du tout à la distillation.

Il étudia un assez grand nombre de chloroplatinates et eut toujours un déficit. Voici ses chiffres.

| | Trouvé | Calculé |
|---|---|---|
| Ammoniaque | 0 | 6.32 |
| Méthylamine | 0 | 5.94 |
| Diéthylamine | 1.03 | 5.04 |
| Triéthylamine | 3.35 | 4.58 |
| Butylamine | 4.33 | 5.57 |
| Benzylamine | 1.88 | 4.49 |
| Isoquinoléine | 0.30 | 4.20 |

Enfin, l'action du chlore que j'avais signalée comme devant être la cause de ce déficit a suggéré à M. Van Dam l'emploi des réducteurs : addition de poudre de zinc ou d'une gouttelette de mercure (modification Wilfarth). Dans ces conditions il obtint d'excellents résultats

(1) Recueil des Trav. Chimiques des Pays Bas t 14, p 217
Bull Soc Chim t 15 p 623. 1896.

sauf toutefois avec le chloroplatinate d'ammoniaque qui nécessite absolument la poudre de zinc, le mercure ne suffisant pas.

M. Van dam a fait enfin plus. Après avoir résolu la question au point de vue analytique, il a montré que, réellement, il se dégageait de l'azote dans la réaction : avec le chloroplatinate d'ammoniaque on obtient le volume théorique. Ceci vient donc justifier l'interprétation que j'avais donnée pour expliquer le phénomène.

## IV. Analyse des combinaisons iodomercurammoniées.

J'ai indiqué plus haut que le réactif de Nessler donnait avec la monométhylamine un précipité jaune pâle. J'ai voulu en déterminer la formule.

L'analyse de ces sortes de composés n'est pas facile, tant à cause de ce fait qu'elles sont généralement insolubles, que parce qu'on n'y peut doser le mercure par les méthodes habituelles : distillation dans tube, ~~sur~~ la chaux vive ou la chaux sodée, car il s'y trouve en partie sous forme de combinaison iodée. On sait, en effet, que la chaux sodée ne détruit qu'imparfaitement l'iodure de mercure. Des auteurs ont proposé de remplacer alors la chaux sodé par la limaille de cuivre : si le procédé est excellent théoriquement, il est souvent difficile de l'appliquer à cause de la grande quantité d'impuretés que contiennent les limailles commerciales : bois, graisses, poussière etc ; en même temps que le mercure, il distille de vrais goudrons qui l'émulsionnent et ne permettent pas sa réunion en globules brillants.

D'autre part, l'iode y est également très difficile à doser, car la chaux vive, généralement employée,

moins encore que la chaux sodée ne peut décomposer l'iodure de mercure.

Il me semble donc utile d'indiquer la marche que j'ai suivie pour analyser la combinaison formée par l'action du réactif de Nessler sur la méthylamine. Voici d'ailleurs les principes qui m'ont conduit à cette méthode. Supposons un composé iodomercurammonié répondant à la formule $Az^2 : H . Hg^{3/2} (HgI)^2$ satisfaisant à la valence de l'azote, par exemple. Un tel composé se forme par élimination d'acide iodhydrique entre l'ammoniaque et le biiodure de mercure mis en présence :

$$Az^2 \begin{cases} H \\ H^3 + \frac{3}{2} HgI^2 \\ H^2 + 2 HgI^2 \end{cases} = Az^2 \begin{cases} H \\ Hg^{3/2} \\ (HgI)^2 \end{cases} + 5 HI.$$

La cause déterminante de la réaction est la soustraction des éléments d'un hydracide par la potasse qui se trouve en grand excès dans la liqueur. Inversement, nous pourrons détruire ce composé par l'action d'un hydracide. Ainsi l'acide chlorhydrique donnera :

$$Az^2 \begin{cases} H \\ Hg^{3/2} \\ (HgI)^2 \end{cases} + 5 HCl = 2 AzH^3 + HgI^2 + \frac{5}{2} HgCl^2$$

L'ammoniaque se combinera à l'hydracide en excès. Si en même temps que HCl, on ajoute un sel susceptible de dissoudre le biiodure reformé on aura une solution limpide : c'est un résultat que l'on obtient facilement en employant à la fois le chlorure de potassium en solution à 20% environ et l'acide chlorhydrique.

C'est cette dissolution qui m'a permis d'étudier le composé que donne la méthylamine par le réactif de Nessler.

Il suffit, en effet, pour y doser le mercure de faire passer un courant prolongé de gaz hydrogène sul-

furé et de peser le sulfure de mercure obtenu.
Le filtrat et les eaux de lavage du sulfure contiennent alors à coté de l'hydrogène sulfuré dissous, de l'excès d'acide chlorhydrique et des chlorure de potassium, l'acide iodhydrique et l'amine. Il serait incommode d'y doser l'iode par les sels d'argent, à cause du restant d'hydrogène sulfuré et du grand excès de chlorure de potassium. Mais il est très facile de l'y doser par la méthode de Duflos : action du perchlorure de fer. Si on n'a pas chassé l'hydrogène sulfuré par le vide ou une douce chaleur, il est décomposé par le perchlorure de fer que l'on a le soin de mettre en excès et on n'a qu'à distiller de façon à recueillir l'iode qu'on évaluera au moyen de l'hyposulfite. Il n'y a qu'à prendre les précautions recommandées dans un dosage ordinaire par cette méthode

La solution privée de mercure & d'iode transvasée dans un ballon et additionnée d'un alcali fixe, peut être distillée dans l'appareil de Schlœsing ou d'Aubin & Adda pour y doser l'azote acidimétriquement (si l'amine formatrice est gazeuse, bien entendu).

On voit donc qu'une seule prise d'essai permet d'effectuer les trois dosages.

On peut d'ailleurs doser directement l'iode en dissolvant la substance dans le chlorure de potassium acidulé par HCl et additionné ensuite de perchlorure de fer. C'est en opérant ainsi que j'ai été conduit à donner au produit résultant de l'action de la méthylamine sur le réactif de Nessler la formule :

$$Az_2'''^2 \left\{ \begin{matrix} (CH^3)^2 \\ (HgI)^3 + H^2O \\ Hg^{1/2} \end{matrix} \right. .$$

Il ne m'a pas semblé inutile, pour ma conviction personnelle, de justifier ce procédé en opérant directement sur de l'iodure mercurique cristallisé

Comme c'est ce corps qui se trouve cité dans les expériences précédentes, cela était une bonne justification. Une distillation directe m'a donné 55.68 et 55.47 % d'iode au lieu de 55.94, chiffre théorique. Le résultat est donc bon. Le poids de sulfure mercurique que l'on recueille est rigoureux si l'on fait passer le courant assez longtemps de façon à décomposer complètement les iodo ou chlorosulfures mercuriques qui se forment d'abord. Le filtrat traité par $FeCl^3$ est rapidement privé de son iode par distillation, plus vite que lorsqu'on opère avec l'iodure mercurique directement, sans doute parce qu'il se forme des combinaisons doubles $HgI^2 + nKCl$ plus difficiles à détruire que l'iodure privé de mercure.

Résumé – On voit par ce qui précède que je me suis proposé une étude des méthylamines qui m'a conduit à les séparer d'une façon simple et facile et m'a permis de leur trouver des caractères tranchés manifestés principalement au moyen de quelques réactifs fort usuels : l'acide picrique, le réactif de Nessler, l'iode ioduré. Ces réactions permettent de les différentier aussi facilement qu'on le fait en chimie minérale pour les métaux. J'ai indiqué aussi qu'il y avait à se mettre en garde de prendre pour ammoniaque le précipité que donne le Nessler avec la méthylamine, ainsi qu'un moyen de séparer ces deux bases par le réactif bismuthique. (L'alcool fort ou absolu dissout, d'après MM Brochet & Cambier, assez facilement le chlorhydrate d'ammoniaque, quand il est en présence des sels des méthylamines).

Enfin, voulant étudier quelques corps rencontrés au cours de mon travail, j'ai été amené à signaler l'insuffisance de la méthode de Kjeldahl pour doser l'azote dans les chloroplatinates. Mes expériences, ainsi que mes vues théoriques sur ce point, ont été pleinement confirmées par M. Van Dam et l'ont conduit à trouver le remède.

Enfin, le besoin d'analyser le précipité de la méthylamine par le réactif de Nessler, m'a conduit à une méthode nouvelle d'analyse des composés iodomercuriques permettant dans le cas examiné de doser les trois éléments : iode, mercure, azote sur une seule prise d'essai. Cette méthode est peut-être susceptible d'être généralisée et étendue aux corps dits iodomercurates du type :

$$\text{Base}, HI, HgI^2 \quad \text{ou} \quad \text{Base}, HgI^2$$

$$\text{ou} \quad \text{Base}, HgI^2 - nHI$$

que forme l'iodure de mercure avec les sels des bases ou les bases, suivants que le milieu est neutre ou alcalin. En particulier ces analyses échappent aux méthodes générales et deviennent difficiles si le corps est insoluble, comme c'est le cas fréquent pour les deux dernières espèces de combinaison. J'ai donné les raisons théoriques qui m'ont guidé dans cette question.




Delépine